



TITLE:

エネルギー機能材料の電子構造と光物性

AUTHOR(S):

蜂谷, 寛

CITATION:

蜂谷, 寛. エネルギー機能材料の電子構造と光物性. 京都大学化学研究所
スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 116-117

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173951>

RIGHT:

エネルギー機能材料の電子構造と光物性

Electronic states and optical properties of the functional energy materials

京都大学大学院エネルギー科学研究科 蜂谷 寛

1 背景と目的

エネルギー機能材料として非常に有用な溶融塩としては比較的低融点であることから、基礎・応用の両面から検討の行われてきた溶融 AlCl_3 および、 ACl-AlCl_3 (A : アルカリ金属) の構造は、 Al-Cl 間の結合の持つ共有結合的特性と、 ACl/AlCl_3 比の変化に伴って示されるその多様性により、長らく検討の対象となっている。

本研究では、融体のラマン散乱測定と、計算機シミュレーションによる検討とによって、とくに先行研究の少ない CsCl-AlCl_3 二元系および $\text{LiCl-KCl-CsCl-AlCl}_3$ 系溶融塩の構造を明らかにすることを目的とする。

2 検討内容

AlCl_3 , $\text{LiCl-KCl eutectic melt} + 3 \text{ mol}\% \text{ AlCl}_3$, $\text{LiCl-KCl-CsCl eutectic melt} + 3 \text{ mol}\% \text{ AlCl}_3$, $\text{NaCl-AlCl}_3 \text{ 1:1 melt}$ 等の溶融塩のラマン散乱スペクトルを測定し、Gaussian09 を用いた第一原理計算によるシミュレーションとの比較によって、塩化セシウム添加の及ぼす塩化アルミニウムのネットワーク構造の変化を解析した。

3 結果

溶融 AlCl_3 のラマン散乱測定および Gaussian09 の B3LYP 法を用いたシミュレーションによるスペクトルの例を図 1 および 2 に示す。

さらに、 CsCl 添加時のイオン伝導特性の特異性の解明を目的とし、高い温度域にある液体構造を明らかにするため、第一原理分子動力学法の一つ ADMP (Atom-centered Density Matrix Propagation) 法による 700 K における CsCl-AlCl_3 のシミュレーションをおこなったところ、1:1 混合時に期待される AlCl_4^- クラスタ [B1] に加えて、短時間は Al_2Cl_7^- クラスタの存在も確認された。

4 考察

塩化アルミニウムは、固体では Al 原子のまわりに Cl 原子が 6 個配位した構造をとる一方、融解し液体となると 4 個配位した構造となる。この AlCl_4^- クラスタを基本とする構造は、例えば代表的なアルカリ金属塩化物との混合によって保たれることがわかっているが、正 4 面体 AlCl_4^- クラスタの連なり方は大きく変わる。

純 AlCl_3 においては、二つの正四面体が稜線を共有する Al_2Cl_6 構造が基本となるが、アルカリ塩化物の添加にともなう構造変化はカチオンごとに異なる [B1].

CsCl-AlCl_3 1 : 1 の系に於いては、この混合比を境として、 CsCl 比の上昇とともに四面体 AlCl_4^- クラスタ単独で存在する構造から二つの四面体の頂点共有による Al_2Cl_7^- クラスタと共存する構造へと変わることが知られており、その変化に対応していると考えられる。

発表論文

なし

参考文献

[B1] M. P. Tosi, D. L. Price, M.-L. Saboungi, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 173 (1993).

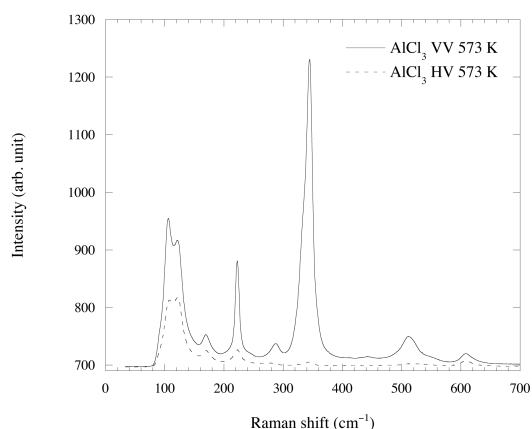


FIG. 1 Raman scattering spectra for molten AlCl_3 at 573 K.

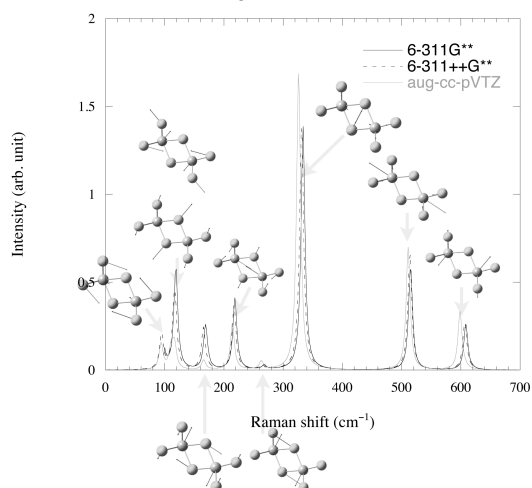


FIG. 2 Simulated Raman scattering spectra for Al_2Cl_6 cluster.

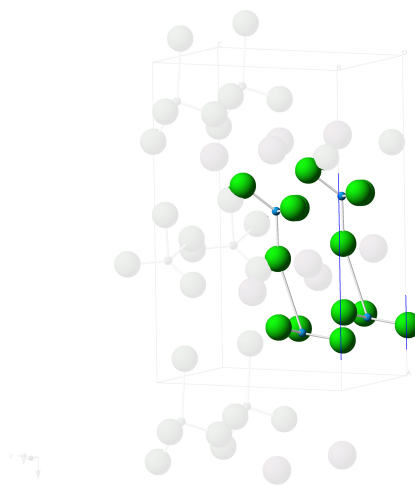


FIG. 3 Schematic of the structure in ADMP simulation at 0.35 ps. Al_2Cl_7^- -like clusters are highlighted.